

**Requested document:****JP10316406 click here to view the pdf document**

## INORGANIC MICROFINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: **JP10316406**Publication date: **1998-12-02**Inventor(s): **KAWABE KOUTAKU; HOSONO HIROSHI; HENMI MASAHIRO**Applicant(s): **TORAY IND INC.; MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD**Requested Patent:  [JP10316406](#)

Application

Number: **JP19980068230 19980318**

Priority Number(s):

IPC Classification: **C01B13/14; C01B33/18; C01F7/02; C01G23/04; C01G25/02; C08L9/06; C09C1/00; C09C3/08**

EC Classification: .

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain inorganic microfine particles with reduced malfunction due to condensed substance by treating inorganic particles with a surface modifier, heating them in an organic solvent and separating them into solid and liquid phases.

**SOLUTION:** Inorganic particles, which comprises oxides of at least one kind of metal selected from among silicon, titanium, aluminum, zirconium and antimony and have particle sizes of 5 nm-50  $\mu$ m are dipped in an aqueous solution surface treatment agent selected from among a silane coupling agent, a silylation agent, a titanium coupling agent, and an aqueous solution of a surface treatment agent selected from among an organometal compound as alkyl lithium or alkyl aluminum to effect surface treatment. The surface-treated inorganic particles are heat-treated in an organic solvent as an aliphatic hydrocarbon solvent, a ketone solvent, an aromatic hydrocarbon solvent, a fluorine- containing organic solvent at a temperature high than the room temperature, preferably at a temp. of 50-250 deg.C, more preferably at a temp. of 50-200 deg.C, then they are separated into the solid phase and the liquid phase thereby giving the objective surface-modified inorganic particles showing less than 2 wt.% weight loss, when they are heated to 30-400 deg.C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316406

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 13/14  
33/18  
C 0 1 F 7/02  
C 0 1 G 23/04  
25/02

識別記号

F I  
C 0 1 B 13/14  
33/18  
C 0 1 F 7/02  
C 0 1 G 23/04  
25/02

A  
C  
D  
Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-68230  
(22)出願日 平成10年(1998)3月18日  
(31)優先権主張番号 特願平9-66222  
(32)優先日 平9(1997)3月19日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(71)出願人 000005902  
三井造船株式会社  
東京都中央区築地5丁目6番4号  
(72)発明者 河邊 香拓  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 細野 博  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機微粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで、固液分離することを特徴とする無機微粒子の製造方法である。この製造方法により表面改質された無機微粒子は、30°Cから400°Cに加熱処理した際の重量減少が2重量%以下であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下であることを特徴とする表面改質された無機微粒子。

【請求項2】 無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで固液分離することを特徴とする無機微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記無機微粒子が、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびアンチモンから選ばれた少なくとも一種の酸化物からなる請求項2に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記表面改質剤がシランカップリング剤を少なくとも一成分とする請求項2または3に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記表面改質剤がチタンカップリング剤を少なくとも一成分とする請求項2～4のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項6】 前記表面改質剤がシリル化剤を少なくとも一成分とする請求項2～5のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項7】 前記シリル化剤がフッ素を含有するシリル化剤を少なくとも1成分とする請求項6に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項8】 前記シリル化剤がアルキル基を含有するシリル化剤を少なくとも1成分とする請求項6に記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項9】 前記有機溶媒がフッ素を含有する請求項2～8のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項10】 前記固液分離が済過である請求項2～9のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

【請求項11】 30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下である表面改質された無機微粒子を製造する請求項2～10のいずれかに記載の無機微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面改質された無機微粒子およびその製造方法に関し、さらに詳しくは縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子は、ゴム・プラスチックの充填剤、塗料の顔料、印刷インキや合成樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、紙、繊維、化粧品、食品など広範囲の分野に利用されている。このような広い用途に無機微粒子を適用するにあたり、無機微粒子の表面改質が、従来に無かった特性の発現や他の物質との親和性の向上を目的として行われてきた。

【0003】表面改質の手段としては、アルキルリチウ

ム、アルキルアルミニウムなどの有機金属、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、シリル化剤などと、無機微粒子表面の水酸基などを反応させる方法が一般的である。これら無機微粒子に十分な機能を付与するためには、より多くの機能性化学種を結合させる必要がある。このためには多量の表面改質剤を使用するが、特にチタンカップリング剤やシランカップリング剤、シリル化剤では、無機微粒子に化学的に結合しなかったカップリング剤やカップリング剤同士が結合してできた縮合物が、結果的に無機微粒子の機能を損なうという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した縮合物などによる機能低下の少ない表面改質された無機微粒子およびその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、30℃から400℃に加熱処理した際の重量減少が2重量%以下である表面改質された無機微粒子を特徴とするものである。また、本発明による無機微粒子の製造方法は、無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、次いで該有機溶媒と前記無機粒子とを固液分離することを特徴とするものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明者らは、無機微粒子をシランカップリング剤やシリル化剤で疎水性処理するに際し、無機微粒子に結合していない余剰のシランカップリング剤やシリル化剤及びその縮合物を除去する方法を見出した。本発明に使用される無機微粒子は任意であるが、例えば、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモンの酸化物などが好ましく用いられる。この無機微粒子の大きさは特に限定されず任意であり、5nmから100nm程度の超微粒子から、これら超微粒子が凝集し強固に結合した5nmから50μm程度の微粒子まで含まれる。該微粒子の形状としては、その結晶形態と凝集状態によるが、結晶形態としては、球状、円柱状などをあげることができる。

【0007】本発明において使用する無機微粒子の表面処理剤は、任意であるが、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、チタンカップリング剤、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムなどの有機金属化合物を挙げることができる。これらのうちでも、使い易さ・コストなどの観点から、シランカップリング剤、シリル化剤が特に好ましい。

【0008】シランカップリング剤とは、無機材料に対して親和性あるいは反応性を有する加水分解性のシリル基に、有機樹脂に対して親和性あるいは反応性を有する有機官能性基を化学的に結合させた構造を持つシラン化合物である。ケイ素に結合した加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン、アセトキシ基が挙げられるが、

通常、アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましく用いられる。

【0009】有機官能性基としては、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカブト基などを挙げることができる。具体的にはN- $\beta$  (アミノエチル) ヤーアミノプロビルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) ヤーアミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-ヤーアミノプロビルトリメトキシシラン、ヤーアミノプロビルトリメトキシシラン、ヤーアジブチルアミノプロビルトリメトキシシラン、ヤーウレアドプロビルトリエトキシシラン、N- $\beta$ - (N-ビニルベンジルアミノエチル) -ヤーアミノプロビルトリメトキシシラン・塩酸塩、ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、ヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ヤーグリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、ヤーメルカブトプロビルトリメトキシシラン、ヤークロロプロビルトリメトキシシランなどを例示することができる。

【0010】シリル化剤としては、トリメチルシリル化剤、アルキルシラン類、アリルシラン類、フッ素を含有したフルオロアルキルシラン類を挙げることができる。トリメチルシリル化剤としては、任意であるが、例えば、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、n-トリメチルシリルイミダゾール、ビス (トリメチルシリル) ウレア、トリメチルシリルアセトアミド、ビストリメチルシリルアセトアミド、トリメチルシリルイソシアネート、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどを挙げることができる。

【0011】アルキルシラン類としては、任意であるが、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルジフェニルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス (トリメトキシリル) ヘキサン、ジメチルシリルジイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネートなどを挙げることができる。

【0012】アリルシラン類としては、任意であるが、例えば、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルシリルトリイソシアネートなどを挙げることができる。フルオロアルキルシラン類としては、公知のものをいずれも用いることができるが、例えば、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラ

ン、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

【0013】本発明で無機微粒子を表面改質剤で処理する方法は任意であるが、例えば、表面改質剤の希薄水溶液を調製して被処理体を含浸処理する水溶液法、直接表面改質剤を噴霧するスプレー法、有機溶媒に希釈して塗布する有機溶媒法を挙げることができる。本発明は、無機微粒子を表面改質剤で処理した後、有機溶媒中で加熱し、さらに固液分離することが特徴である。固液分離方法としては、沪過、遠心分離、デカンテーションなどを挙げることができる。これらの方法は、単独でも、二種以上の併用でもよいが、中でも沪過が好ましい。

【0014】有機溶媒は、表面改質剤の種類に応じて選ぶことができる。例えば、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、テトラデカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミルなどのエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノールなどのアルコール系溶媒、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラクロロエタン、ブロモベンゼンなどのハロゲン系溶媒、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、2-ブロモ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロトルエン、3-ブロモ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロトルエン、4-ブロモ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロトルエン、1-クロロ-2- (トリフルオロメチル) ベンゼン、1-クロロ-3- (トリフルオロメチル) ベンゼン、1-クロロ-4- (トリフルオロメチル) ベンゼン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンなどのフッ素系有機溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン系極性溶媒などを挙げることができる。

【0015】有機溶媒での加熱温度は、無機微粒子及び表面改質剤に応じて、室温以上で任意に選択することができるが、好ましくは50~250°C、さらに好ましくは50~200°Cの範囲がよく、一般的には溶液の沸点までの温度が選択される。本発明のろ過は、沪紙、メンブレンフィルター、金網、焼結フィルターなどの公知のろ過手段を用いて行われる。ろ過は、常圧、加圧いずれでも良いが、好ましくは加圧ろ過が選択される。また、

フィルターの目の大きさは、無機微粒子の粒径によって任意に選択することができる。ろ過後は、そのまま放置しても良いが、紙や布などで溶媒を除いたり、常圧で加熱乾燥したり、室温又は加熱下で真空乾燥することができる。

【0016】上記した本発明による製造方法は、特に30°Cから400°Cに加熱処理した際の重量減少が2重量%以下であるような表面改質された無機微粒子の製造方法に好適である。ここで重量減少の測定は、前もって恒量処理したものが用いられる。この重量減少が2重量%以下であることにより、流出液の汚染の無いカラム充填剤が得られる、溶媒やバインダーなどの相溶性の良いコーティング液が得られる、物性の良いコーティング膜が得られるなどの効果が得られる。また、重量減少が2重量%を越えると、カラムなどの充填剤として使用した場合、流出液の汚染の原因になる。また、コーティング液に用いた場合は、溶媒やバインダーなどの相溶性を悪くしたり、得られたコーティング膜の物性が悪くなる。

【0017】本発明の製造方法により得られた無機微粒子は、例えば、カラムなどの充填剤、プラスチックなどの充填剤、塗料などの顔料として好適に使用することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、フルオロアルキルシラン類で表面改質する場合の実施例を挙げるが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。得られた表面処理無機微粒子の熱天秤測定は、セイコー電子工業(株)TG/DTA6200示差熱熱重量同時測定装置を用い、窒素気流中、昇温速度10°C/分で行った。温度は室温から800°Cまで変化させた。この無機微粒子に吸着した水分や用いた溶媒などの影響を小さくする目的で、次の恒量処理を行った。50°C 3mmHgで8時間真空乾燥した後、23±2°Cでデシケーター中に24時間保管した。

#### 【0019】実施例1

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン60重量部を0.05規定塩酸25重量部で加水分解し、n-プロパノール400重量部で希釈した反応液に、多孔質シリカ微粒子(富士シリシア(株)製、"サイシリア"350、平均粒径1.8μm、平均細孔径21nm)100重量部を、攪拌しながらゆっくり加えた。添加後、6時間攪拌した。

【0020】得られた表面処理シリカを1.0μmのメンブレンフィルターで沪別し、n-プロパノールで洗浄後、50°Cで8時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子の重量は、約140重量部であった。

【0021】さらに、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン840重量部に加え、4時間加熱還流した。冷却後、1.0μmのメンブレンフィルターで沪別した。この還流・沪過操作を3回繰り返し、70°Cで1

2時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子は、約120部であった。このように、反応に用いた3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランの約50重量%はシリカに直接結合していなかった。

【0022】本発明で得られた表面処理シリカを、内径1cmのガラスカラムに10cmの高さまで充填し、テトラヒドロフランを連続して体積速度(SV)=100/hで流したところ、流出液に溶解性成分は検出されなかった。

#### 【0023】実施例2

パフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン200重量部をトルエン350重量部に溶解し、実施例1のシリカ微粒子100重量部を入れて4時間攪拌混合した。室温で風乾しトルエンが揮発した後、室温で20日間養生した。

【0024】得られた表面処理シリカ微粒子100重量部に、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン500重量部を加え、攪拌下120°Cで4時間処理した。冷却後、0.2μmカットのメンブレンフィルターでろ過した。本処理を3回繰り返した後、70°Cで12時間真空乾燥を行った。乾燥重量で52重量部の表面処理シリカ微粒子が得られた。

【0025】得られた表面処理シリカ微粒子の熱天秤測定を行ったところ、室温から400°Cまでの重量減少が約1重量%であったが、400°Cから600°Cの重量減少は約29重量%であった。前者の減量は100°C付近まで起こるので、水分や溶媒と考えられる。後者の減量はシリカに結合した前記シランが熱分解したものと考えられ、本発明で得られた表面処理シリカ微粒子は表面処理剤がシリカに化学結合していることがわかる。

【0026】本発明の表面処理シリカ微粒子を実施例1と同様にカラムに充填し、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを連続してSV=100/hで流したが、流出液に溶解性成分は検出されなかった。

#### 【0027】比較例1

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン60重量部を0.05規定塩酸25重量部で加水分解し、n-プロパノール400重量部で希釈した反応液に、多孔質シリカ微粒子(富士シリシア(株)製、"サイシリア"350、平均粒径1.8μm、平均細孔径21nm)100重量部を、攪拌しながらゆっくり加えた。添加後、6時間攪拌した。

【0028】得られた表面処理シリカを1.0μmのメンブレンフィルターで沪別し、n-プロパノールで洗浄後、50°Cで8時間真空乾燥した。得られたシリカ微粒子の重量は、約140部であった。得られた表面処理シリカを、実施例1と同様にガラスカラムに充填し、同条件でテトラヒドロフランを流した。流出液中には、有機物が検出され、24時間後もくならなかった。

#### 【0029】比較例2

パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン200重量部をトルエン350重量部に溶解し、実施例1のシリカ微粒子100重量部を入れて4時間攪拌混合した。室温で風乾しトルエンが揮発した後、室温で20日間養生した。

【0030】得られた表面処理シリカ微粒子の熱天秤測定を行ったところ、室温から400°Cまでの重量減少が約50重量%であったが、400°Cから600°Cの重量減少は約14重量%であった。前者の減量はシリカに化学結合していない表面処理剤及びその反応物と考えられる。また、実施例2の溶媒中熱処理後の重量減少にはほぼ一致することは、シリカに化学結合していないことを指示している。このように、本発明の溶媒中の熱処理と分離を行わない表面処理シリカは、多量のシリカとの未反

応物を含み、様々な用途に使用しにくいと考えられる。【0031】該表面処理シリカ微粒子を実施例1と同様にカラムに充填し、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを連続してSV=100/hで流したが、流出液に有機物が検出された。24時間後もなくならなかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の無機微粒子の製造方法によれば、溶出物の無い表面改質された微粒子を得ることができる。また、本発明で得られた表面改質された無機微粒子は、例えば、カラムなどの充填剤、プラスチックなどの充填剤、塗料などの顔料として好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>6</sup> 識別記号  
 C08L 9/06  
 C09C 1/00  
 3/08

F I  
 C08L 9/06  
 C09C 1/00  
 3/08

(72)発明者 辺見 昌弘  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社滋賀事業場内